

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-043690

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 20/10

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-236460

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.2001

(72)Inventor : SATO KENICHIRO

## (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition having a wide process-window and improved dependence on the pattern density.

SOLUTION: The positive resist composition contains (A) a resin in which the dissolution rate with an alkali developer increases by the effect of an acid and (B) a compound which generates an acid by irradiation of active rays or radiation. As for the resin (A), a combination of at least two kinds of acid-decomposable resins having different contents of specified repeating units is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (10/27/76)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-43690  
(P2003-43690A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2001-236460 (P2001-236460)

(22) 出願日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 プロセスウインドウが広く、また疎密依存性が改善されたポジ型レジスト組成物を提供すること。

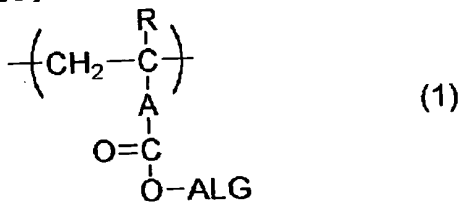
【解決手段】 (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、(A) 樹脂として、特定の繰り返し単位の含有率の異なる酸分解性樹脂を、少なくとも2種組み合わせる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される酸分解性基含有繰返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、

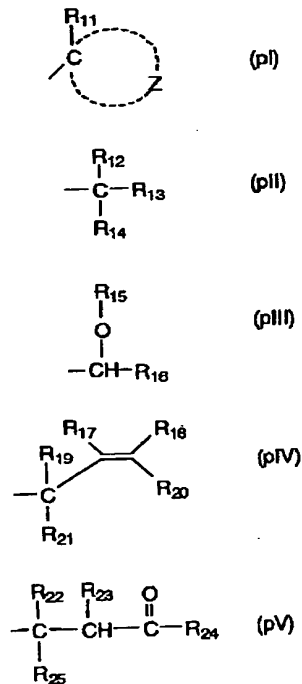
(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、酸分解性基含有繰返し単位の平均含有率が異なる樹脂(A)を少なくとも2種含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式(1)において、Rは水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは下記一般式(pI)～一般式(pV)のいずれかを表す。

【化2】



(式中、R<sub>11</sub>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R<sub>12</sub>～R<sub>16</sub>は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、R<sub>12</sub>～R<sub>16</sub>のうち少なくとも1つ、及びR<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、

のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>19</sub>、R<sub>21</sub>のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R<sub>22</sub>～R<sub>25</sub>は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub>～R<sub>25</sub>のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブ리케이션プロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎

水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料が開示されている。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。特許第3042618号には、ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。

【0006】上記のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0007】また、これら樹脂として、異なる官能基を有する樹脂を組み合わせる試み(特開平10-307398号公報)や、酸分解性基含有繰り返し単位の含有率の異なる特定の樹脂を組み合わせる試み(特開2001-117234号公報)もなされているが、これら試みによっても、プロセスウインドウが狭く、また疎密依存性が大きいという問題があった。ここで、「プロセスウインドウ」とはターゲットサイズを再現する最適露光量、ベストフォーカスから露光量およびフォーカスをずらした際に、性能が破綻しない露光量、フォーカスの変動可能領域である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、プロセスウインドウが広く、また疎密依存性が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

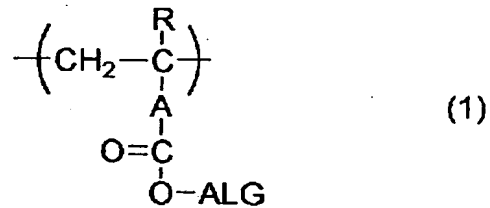
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位の含有率の異なる酸分解性樹脂

を、少なくとも2種組み合わせることによって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

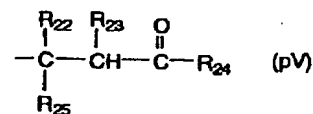
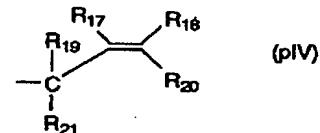
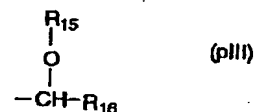
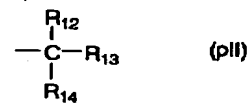
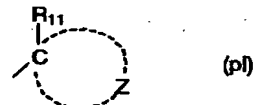
【0010】(1) (A) 下記一般式(1)で表される酸分解性基含有繰り返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、酸分解性基含有繰り返し単位の平均含有率が異なる樹脂 (A) を少なくとも2種含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化3】



一般式(1)において、Rは水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは下記一般式(pI)〜一般式(pV)のいずれかを表す。

【化4】



(式中、R<sub>11</sub>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R<sub>12</sub>〜R<sub>16</sub>は、各々独立に、炭素数1〜4個の、直鎖もしくは

は分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、及び $R_{15}$ 、 $R_{16}$ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{15}$ 、 $R_{22}$ のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$ と $R_{24}$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

【1】(A)酸の作用によりアルカリ現象液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

【0012】本発明における(A)樹脂としては、上記した一般式(1)で表される酸分解性基含有繰り返し単位を含有することを要件とする。一般式(1)において、Rは水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは上記一般式(p1)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む基である。尚、Aの連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル

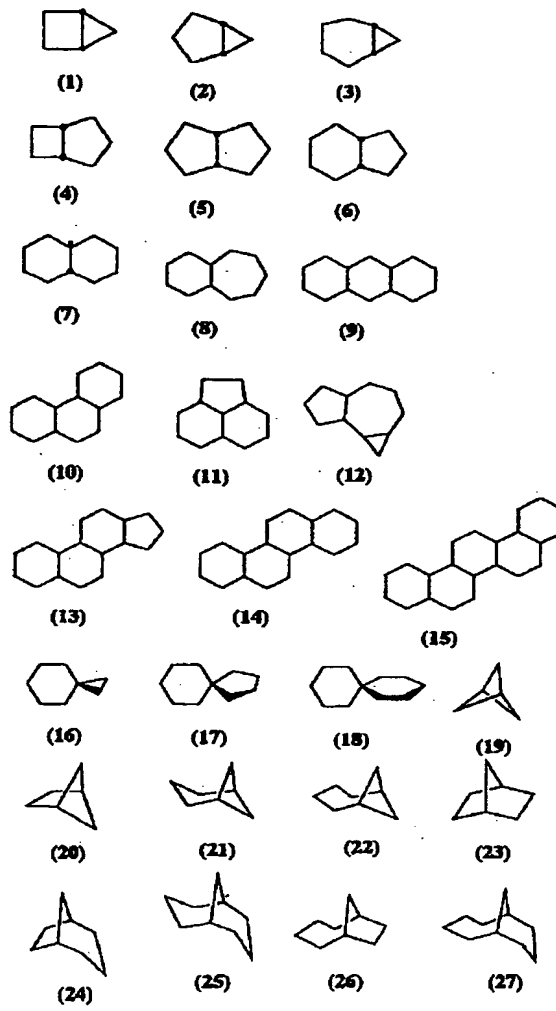
基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

【0013】一般式(p1)～(pV)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0014】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

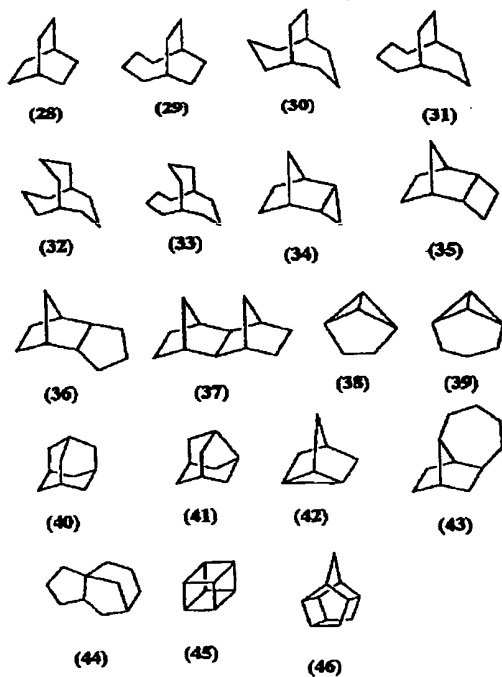
【0015】

【化5】



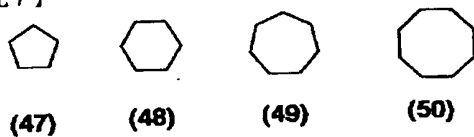
[0016]  
[化6]

9



【0017】

【化7】



【0018】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

10

【0019】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

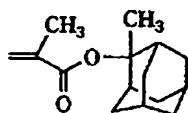
20

【0020】以下、一般式(1)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

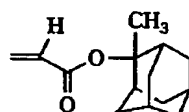
【0021】

【化8】

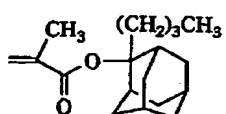


11  
1

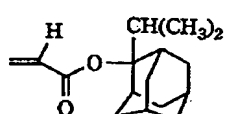
2



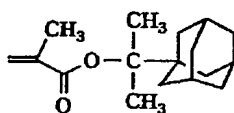
3



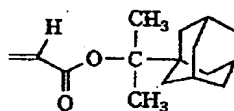
4



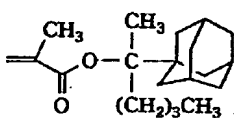
5



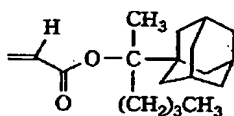
6



7



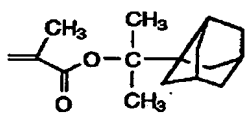
8



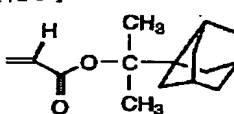
【0022】

\* \* 【化9】

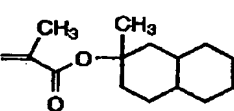
9



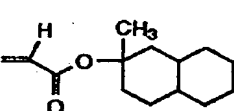
10



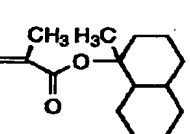
11



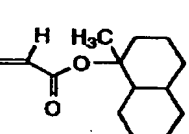
12



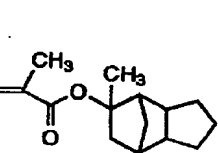
13



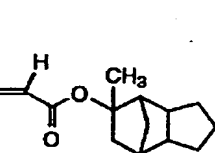
14



15



16



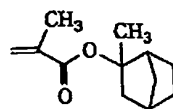
【0023】

【化10】

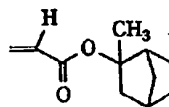
(8)

14

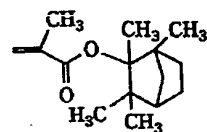
13  
17



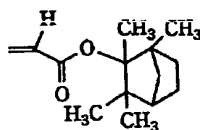
18



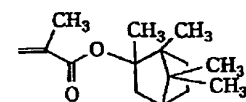
19



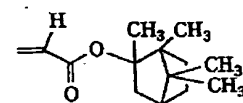
20



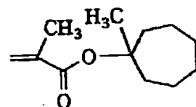
21



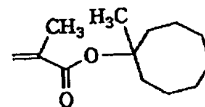
22



23



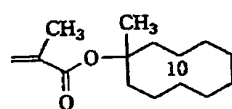
24



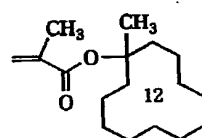
[0024]

\* \* [化11]

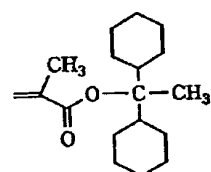
25



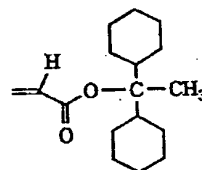
26



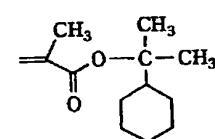
27



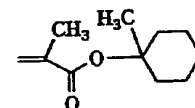
28



29

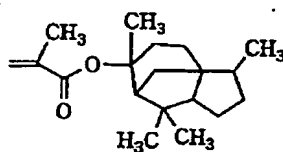


30

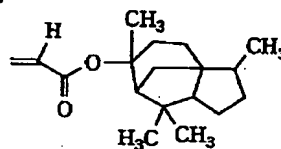


[0025]

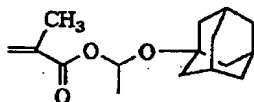
[化12]

15  
31

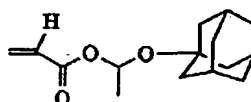
32



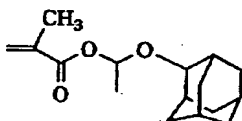
33



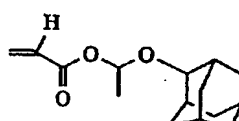
34



35



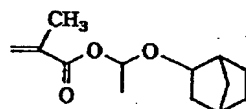
36



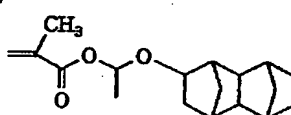
【0026】

\* \* 【化13】

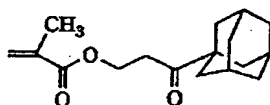
37



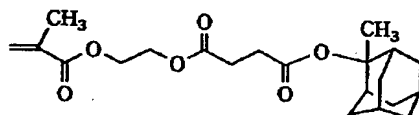
38



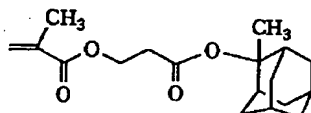
39



40



41

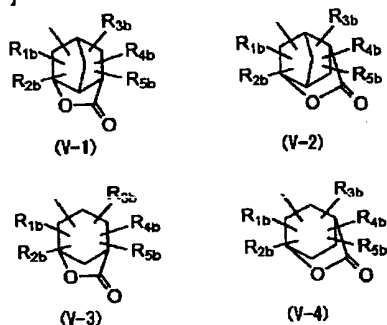


【0027】本発明の(A)酸分解性樹脂は、上記一般式(1)で表される酸分解性基含有繰り返し単位の平均含有率の異なる樹脂を少なくとも2種含有することを必須とする。限定されるものではないが、この酸分解性基含有繰り返し単位の平均含有率は、合計で全繰り返し単位中25~70モル%が好ましく、より好ましくは27~65モル%、さらに好ましくは30~60モル%であり、組み合わせる樹脂との平均含有率の差(最も小さい保護率と最も大きい保護率の差異)は、2種の場合には好ましくは2~30モル%、より好ましくは4~20モ

ル%であり、3種以上を組み合わせる場合には好ましくは5~30モル%、より好ましくは8~20モル%である。

【0028】本発明の(A)酸分解性樹脂は、上記一般式(1)で表される酸分解性基含有繰り返し単位の平均含有率の異なる樹脂を少なくとも2種含有し酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂であれば、何れでもよく、下記一般式(V-1)~(V-4)で表される基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

## 【化14】



【0029】一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0030】一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

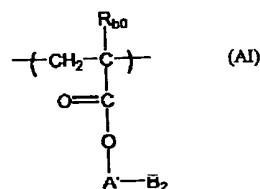
【0031】R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式(V-1)～(V-4)におけるR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0032】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0033】一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A1)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

## 【0034】

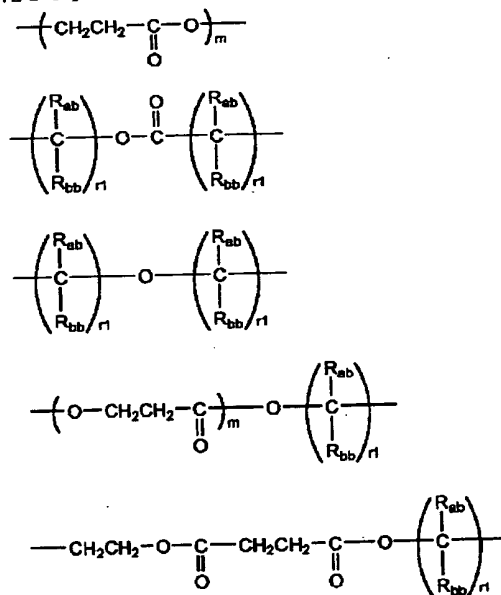
## 【化15】



【0035】一般式(A1)中、R<sub>bb</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R<sub>bb</sub>のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)におけるR<sub>1b</sub>としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R<sub>bb</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R<sub>bb</sub>は水素原子が好ましい。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。B<sub>2</sub>は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

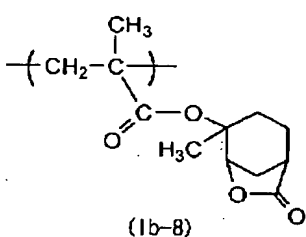
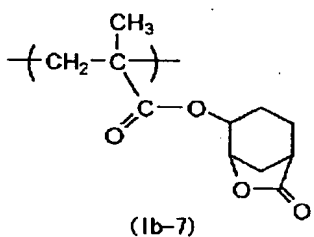
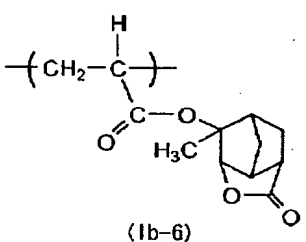
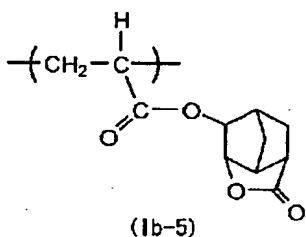
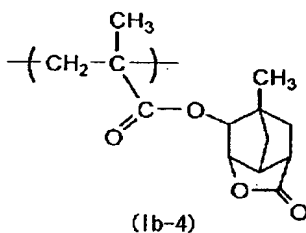
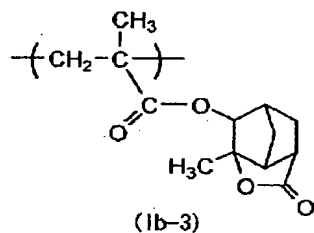
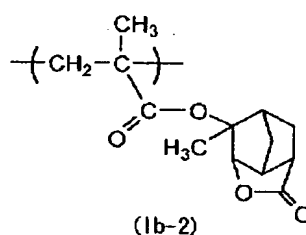
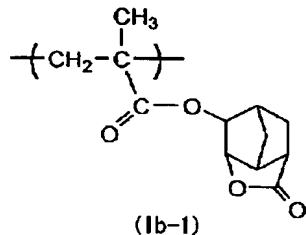
## 【0036】

## 【化16】



【0037】上記式において、R<sub>ab</sub>、R<sub>bb</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキ

ル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。\*



【0040】

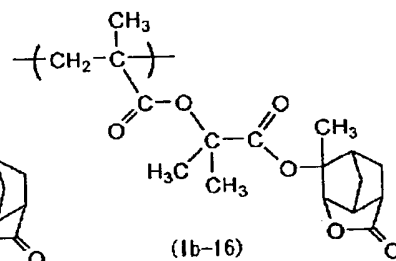
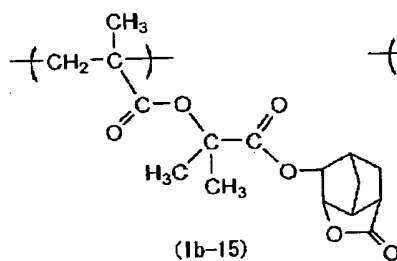
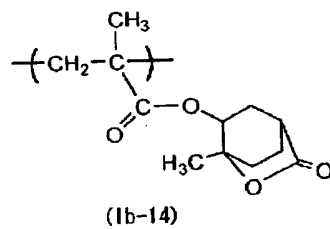
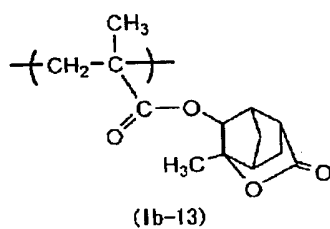
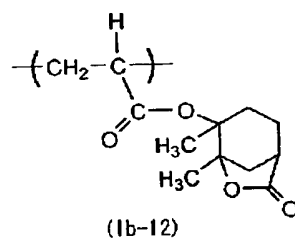
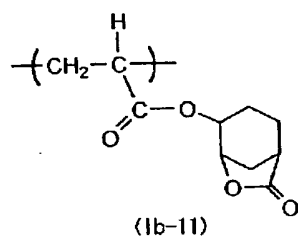
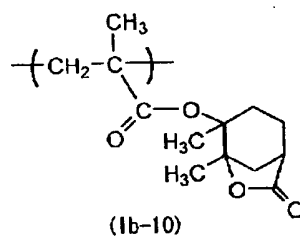
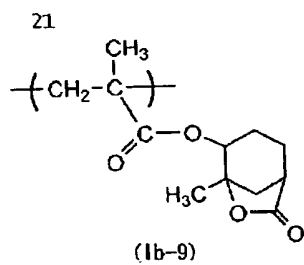
【化18】

\* mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0038】以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

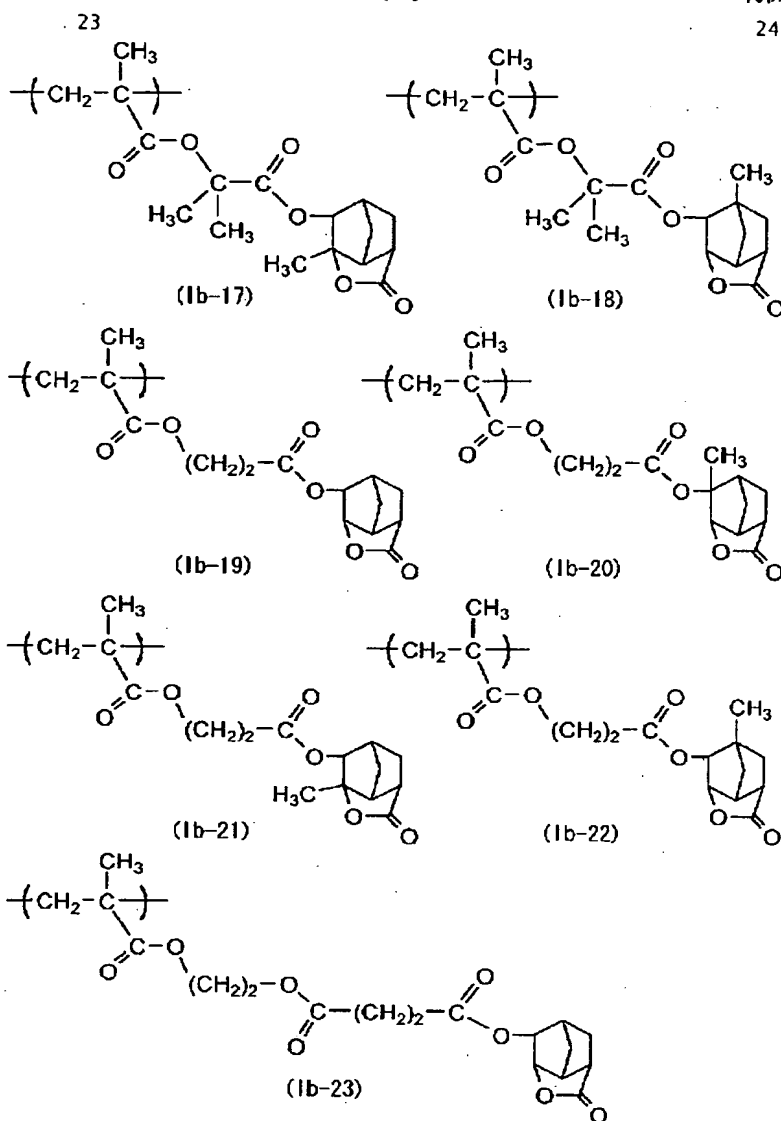
【0039】

【化17】



[0041]

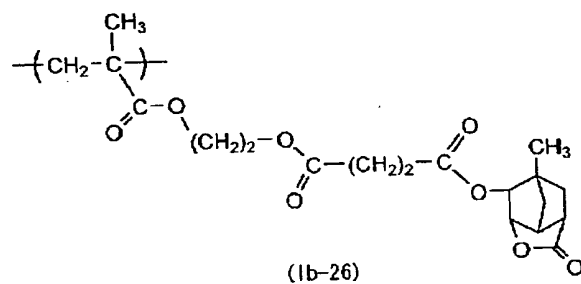
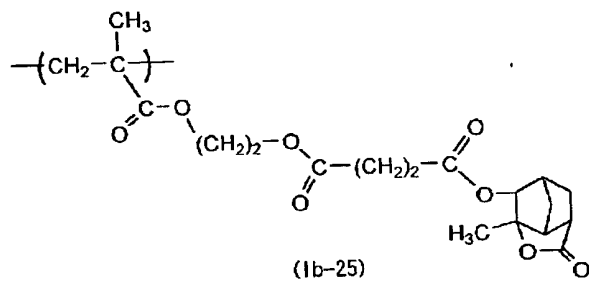
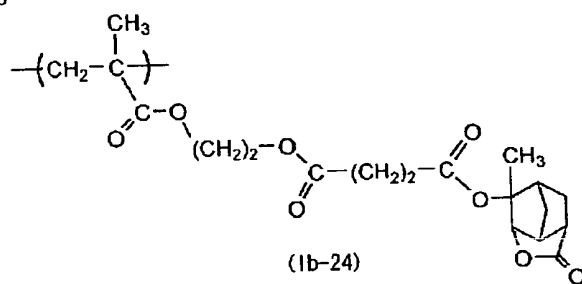
[化19]



【0042】

【化20】

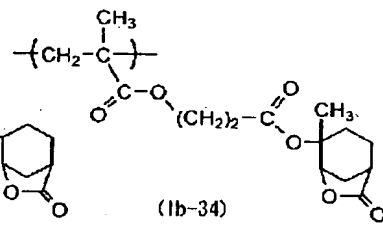
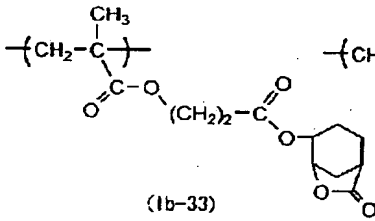
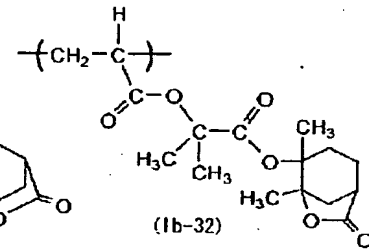
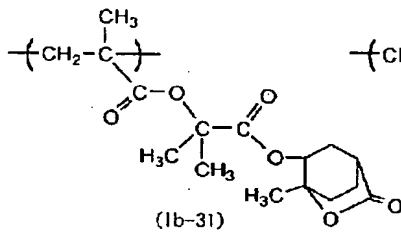
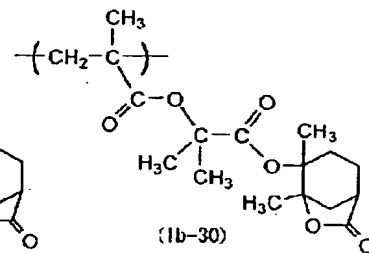
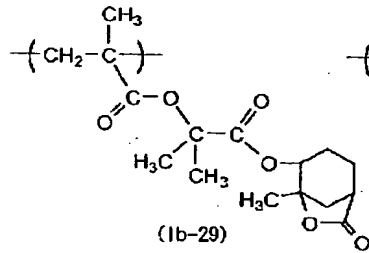
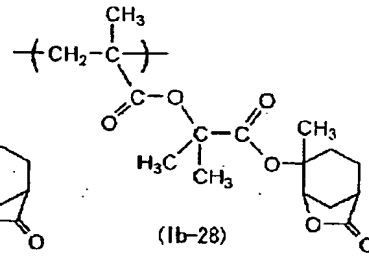
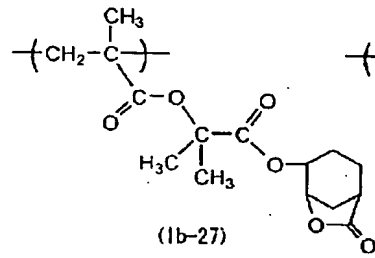
25



[0043]

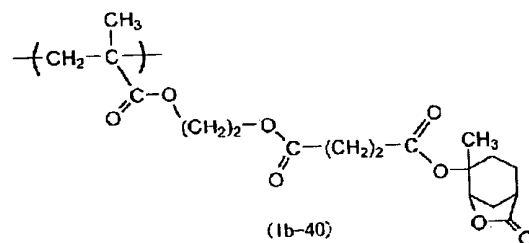
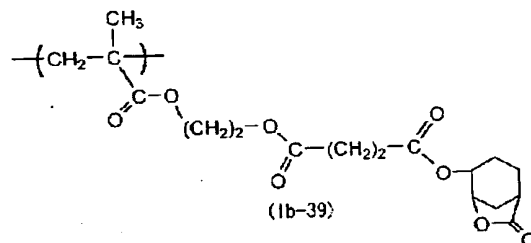
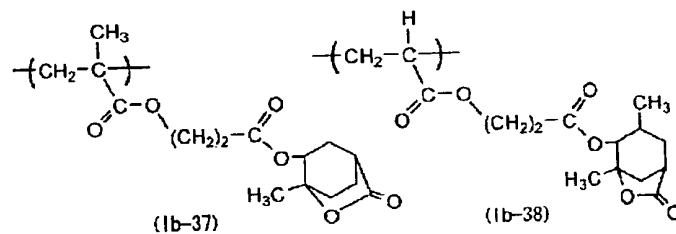
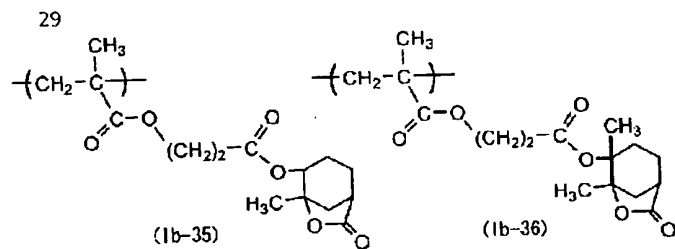
30 [化21]





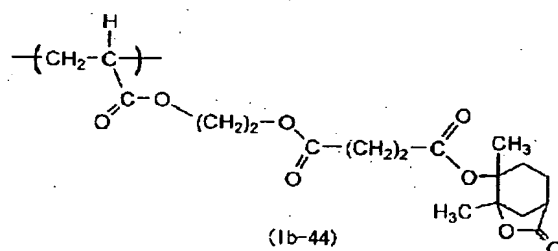
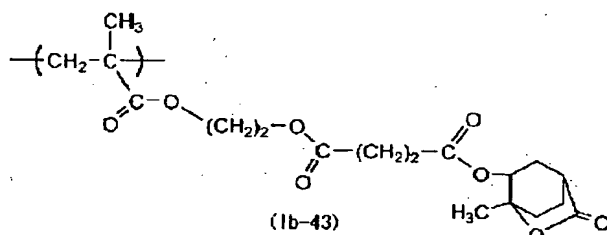
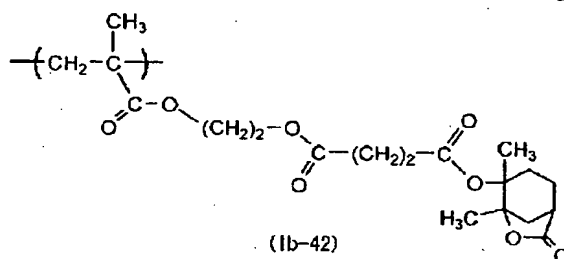
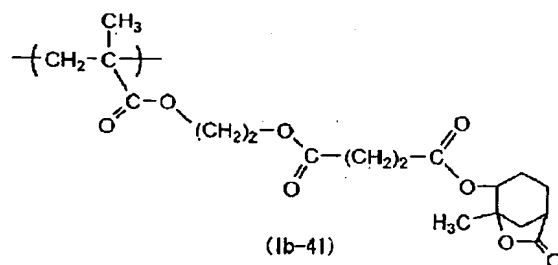
【0044】

【化22】



【0045】

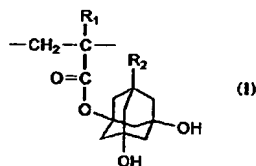
【化23】



【0046】また、本発明の酸分解性樹脂は、下記一般式(I)で表される繰り返しを含有していてもよい。

【0047】

【化24】



【0048】一般式(I)において、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子又は水酸基を表す。一般式(I)中、R<sub>1</sub>のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更

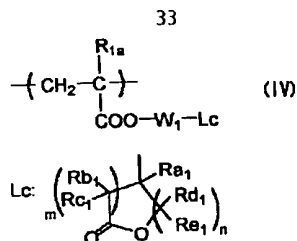
に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0049】また、一般式(I)中、R<sub>1</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

40 【0050】本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0051】

【化25】



【0052】一般式(IV)中、 $R_{11}$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $W_1$ は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $R_{a1}$ 、 $R_{b1}$ 、 $R_{c1}$ 、 $R_{d1}$ 、 $R_{e1}$ は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $m$ 、 $n$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0053】 $R_{11} \sim R_{14}$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0054】一般式(IV)において、 $W_1$ のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

$$= [C(Rf)(Rg)]r_1 -$$

上記式中、R、f、gは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ

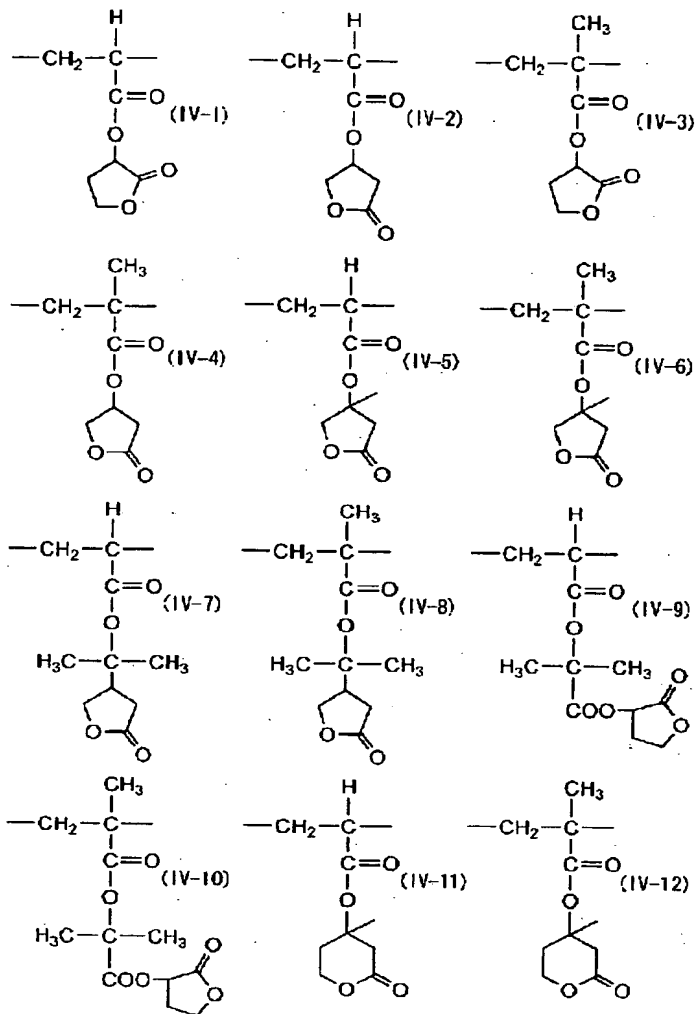
ル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r_1$ は1~10の整数である。

【0055】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0056】以下、一般式(IV)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0057】

【化26】

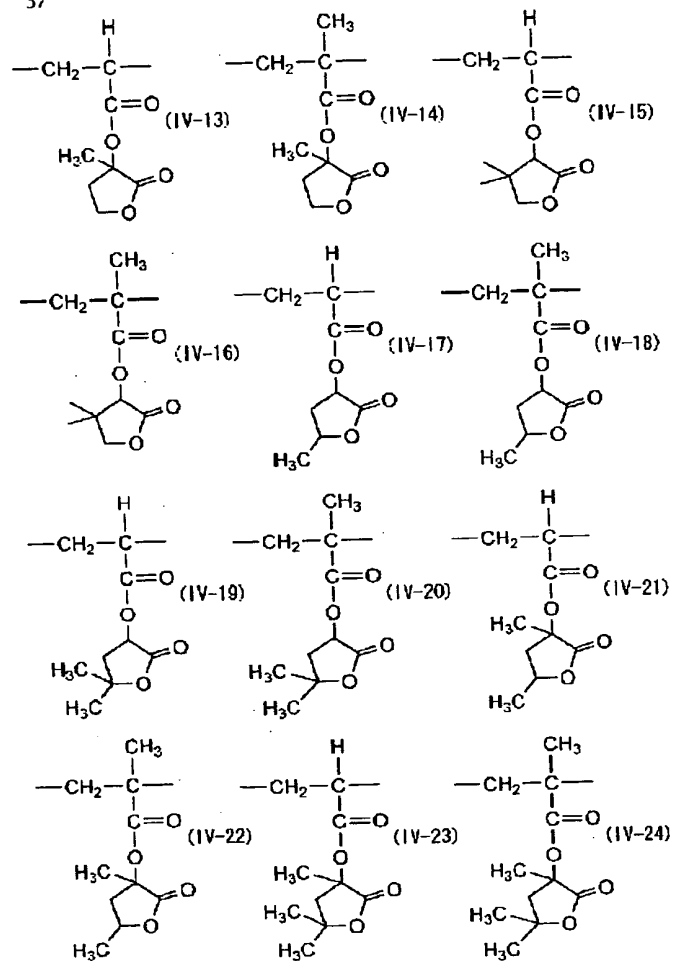


[0058]

[化27]

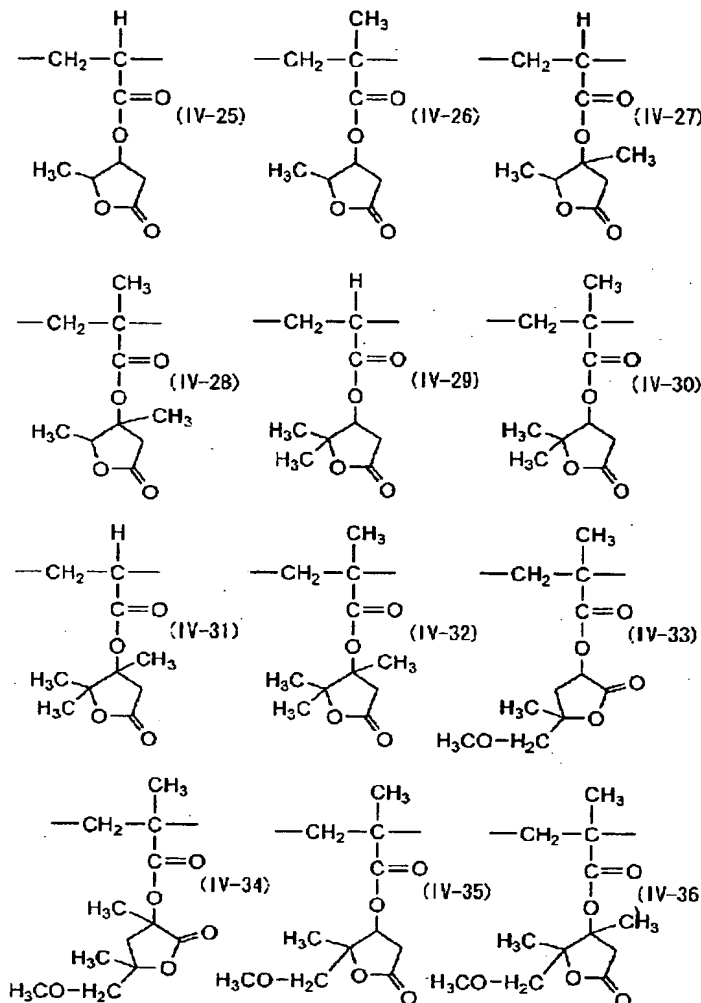
(20)

37



【0059】

【化28】

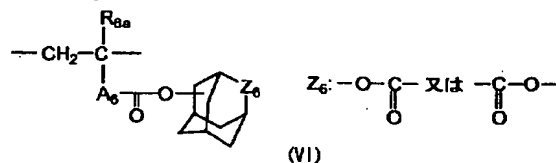


【0060】上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0061】また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0062】

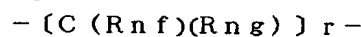
【化29】



【0063】一般式(VI)において、A<sub>6</sub>は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から

選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R<sub>0a</sub>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0064】一般式(VI)において、A<sub>6</sub>のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

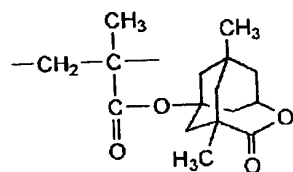
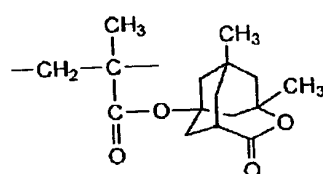
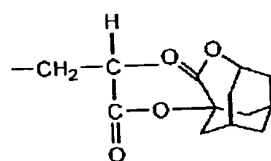
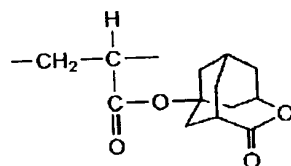
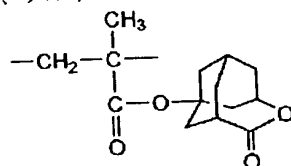


上記式中、R<sub>nf</sub>、R<sub>ng</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げるこ

とができる。rは1～10の整数である。

【0065】一般式(VI)において、A<sub>6</sub>のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0066】Z<sub>6</sub>を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモ



【0070】

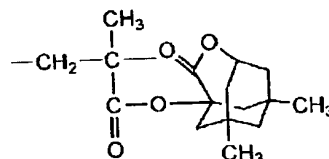
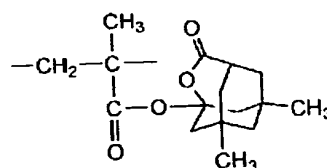
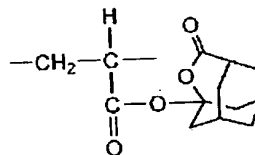
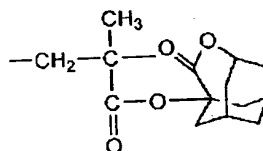
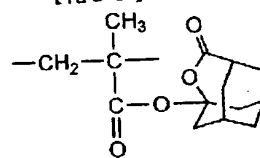
\* イル基(—CONHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0067】一般式(VI)において、A<sub>6</sub>に結合しているエステル基の酸素原子は、Z<sub>6</sub>を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0068】以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

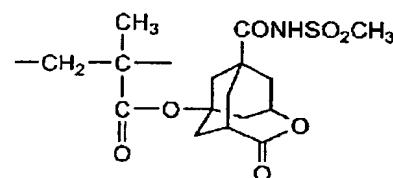
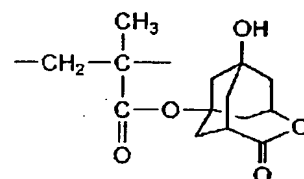
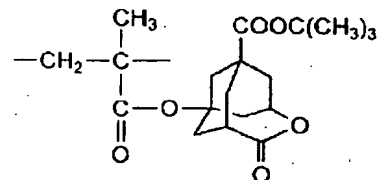
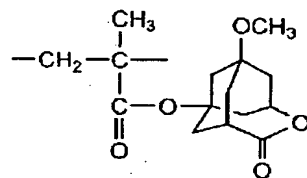
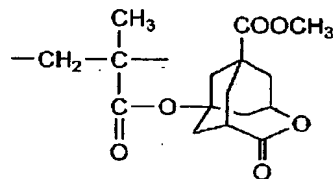
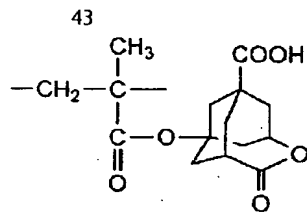
【0069】

【化30】



【化31】

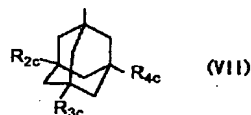




【0071】更に、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0072】

【化32】

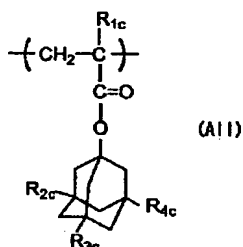


【0073】一般式(VII)中、R<sub>3c</sub>は水酸基を表し、R<sub>2c</sub>及びR<sub>4c</sub>は各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数1~4が好ましい。

【0074】一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0075】

【化33】

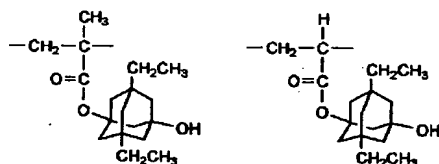
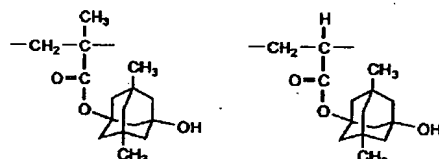
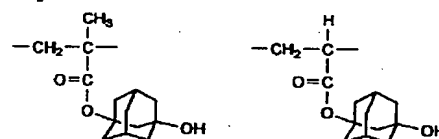


【0076】一般式(AII)中、R<sub>1c</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sub>3c</sub>は水酸基を表し、R<sub>2c</sub>及びR<sub>4c</sub>は各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数1~4が好ましい。

【0077】以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0078】

【化34】



【0079】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0080】このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、

(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アル

カリ可溶性基選択)、(5)末露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0081】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- $\alpha$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0082】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0083】アクリルアミド類:アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\alpha$ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0084】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 $\alpha$ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シ

クロヘキシル基等がある)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0085】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0086】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0087】ビニルエステル類:ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。イタコン酸ジアルキル類:イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類:ジブチルフマレート等。

【0088】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0089】その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0090】酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0091】本発明の酸分解性樹脂(A)中、上記した一般式(1)で表される繰り返し単位の平均含有率は、上述の通り合計で全繰り返し単位中、25~70モル%が好ましく、より好ましくは27~65モル%、更に好ましくは30~60モル%である。本発明の酸分解性樹脂(A)中にその他の繰り返し単位を含有させる場合、酸分解性樹脂中、上記一般式(V-1)~(V-4)のい

ずれかで表される基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～55モル%、更に好ましくは15～50モル%である。また、酸分解性樹脂中、一般式(Ⅰ)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～35モル%が好ましく、より好ましくは7～30モル%、更に好ましくは10～25モル%である。また、酸分解性樹脂中、一般式(Ⅳ)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～45モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(ⅤⅠ)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中2～25モル%が好ましく、より好ましくは4～20モル%、更に好ましくは6～15モル%である。更にまた、酸分解性樹脂中、一般式(ⅤⅠⅠ)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～45モル%である。

【0092】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記した一般式(Ⅰ)で表される繰返し単位と、上記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰返し単位と、上記一般式(Ⅰ)で表される繰返し単位と、一般式(Ⅳ)、(ⅤⅠ)及び(ⅤⅠⅠ)で表される繰返し単位の合計した総モル数に対して80モル%以下が好ましく、より好ましくは60モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。

【0093】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0094】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、3,000～

100,000が好ましく、より好ましくは、4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。重量平均分子量が3,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、100,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0095】また、本発明に係る樹脂の分散度(Mw/Mn)としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0096】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0097】(2)(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0098】本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

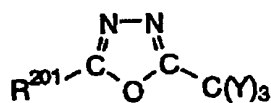
【0099】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0100】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

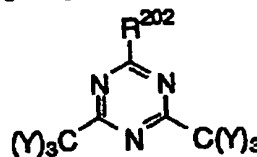
【0101】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG

- 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG \* [0102]  
 2) で表される S-トリアジン誘導体。 \* [化35]



(PAG1)

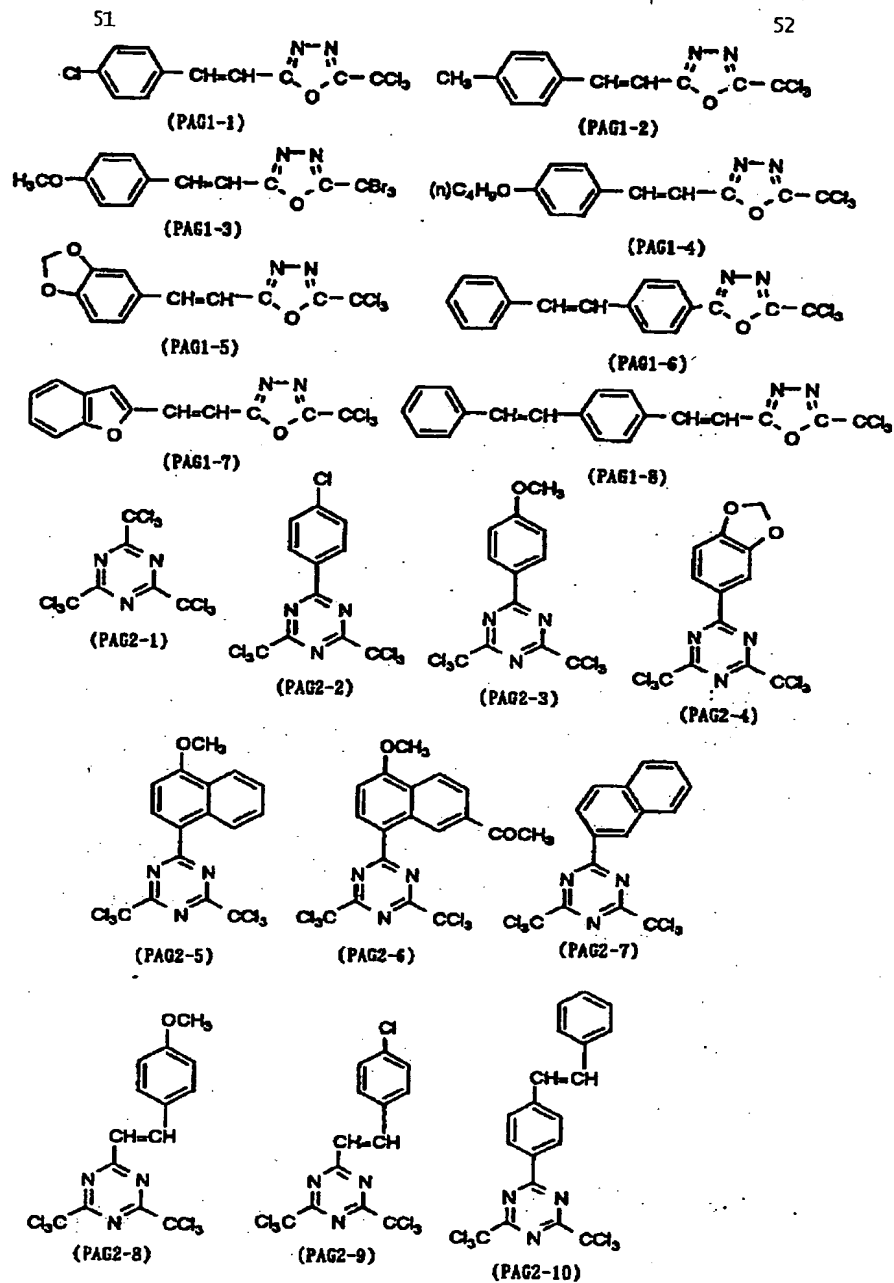


(PAG2)

【0103】式中、 $R^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)$ 、を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には

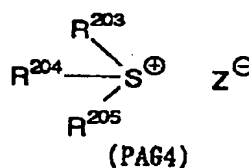
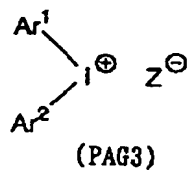
10 以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0104】  
 【化36】



【0105】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表され 40\* 【0106】  
 るヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表される 【化37】  
 スルホニウム塩。

\*

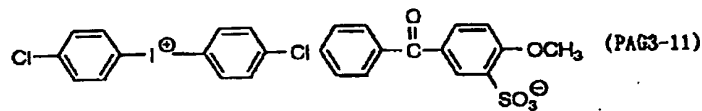
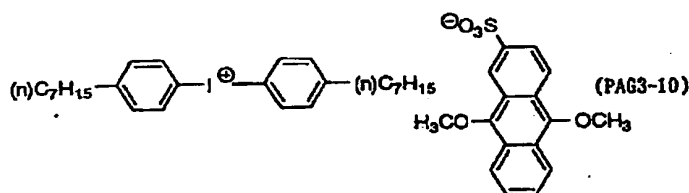
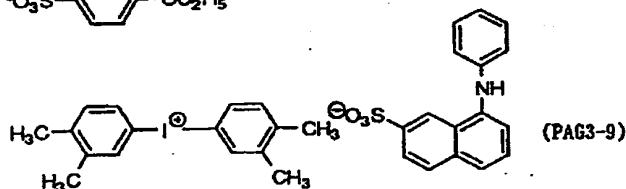
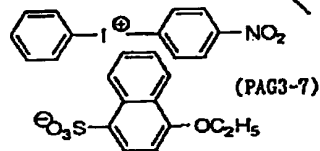
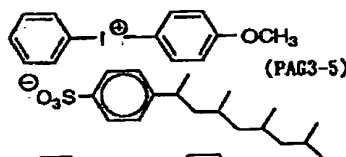
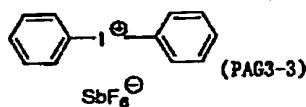
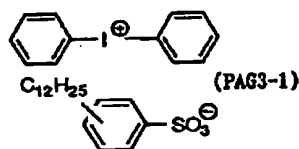


【0107】ここで式  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。  $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、

$\text{R}^{205}$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0108】Z<sup>-</sup>は、対アニオンを示し、例えばB  
F<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、Cl  
O<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン  
酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、  
ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核  
芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸  
アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることがで  
きるがこれらに限定されるものではない。

\*



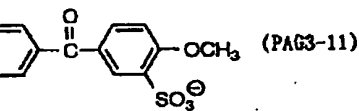
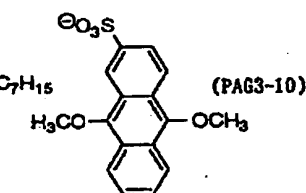
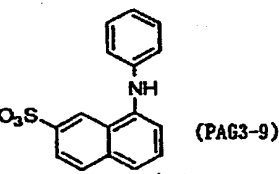
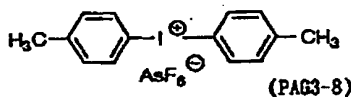
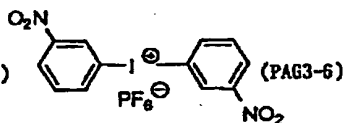
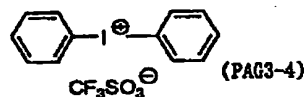
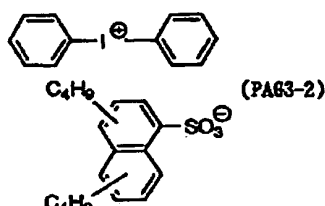
【0112】

\*【0109】またR<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>のうちの2つ及  
びAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>はそれぞれの単結合又は置換基を介して  
結合してもよい。

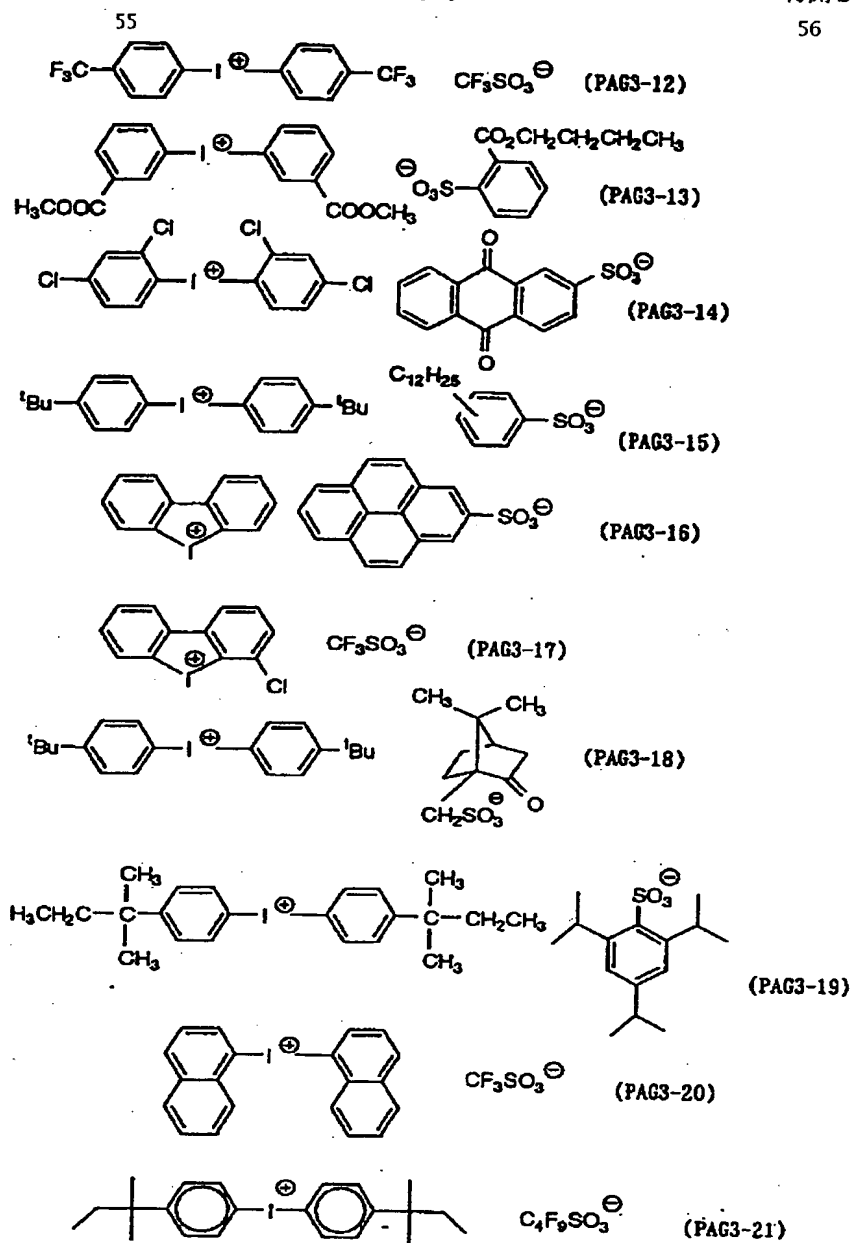
【0110】具体例としては以下に示す化合物が挙げら  
れるが、これらに限定されるものではない。

【0111】

【化38】



【化39】

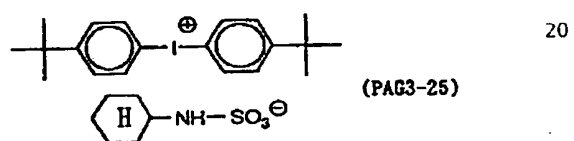
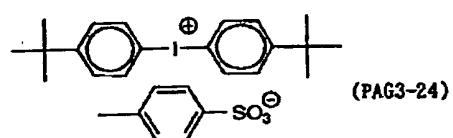
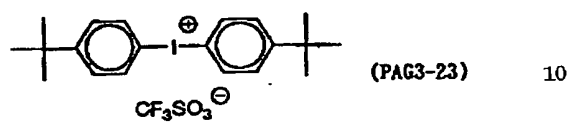
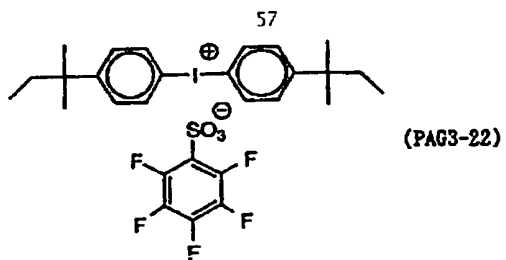


【0113】

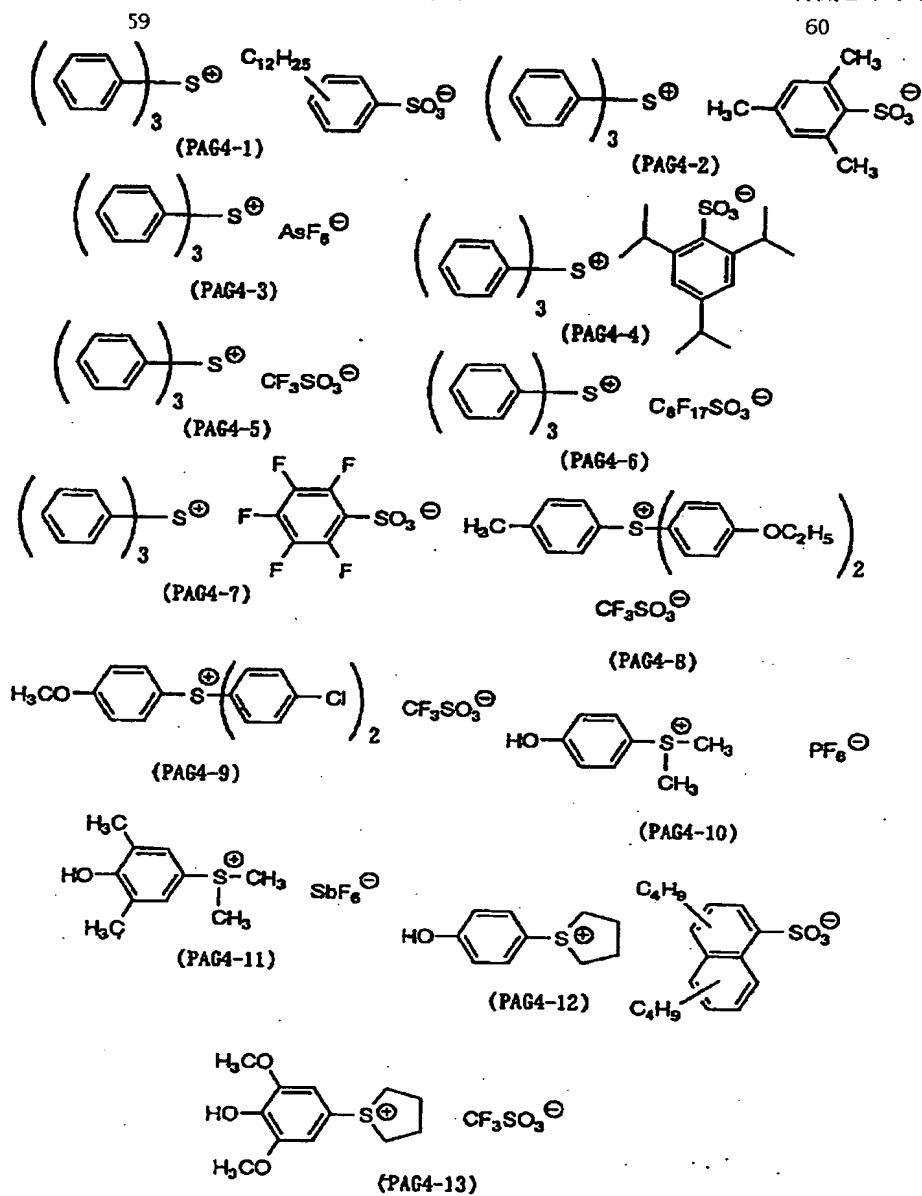
【化40】

(30)

[0114]  
[化41]

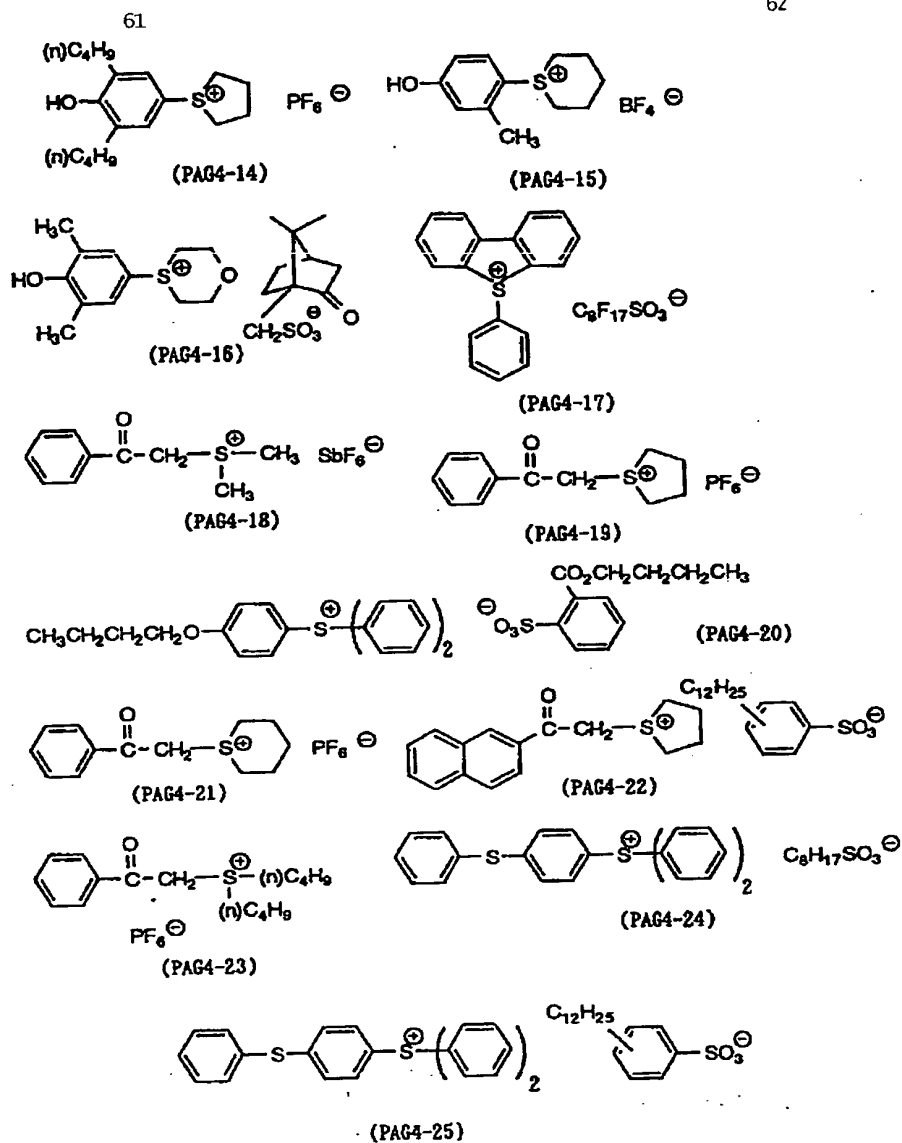


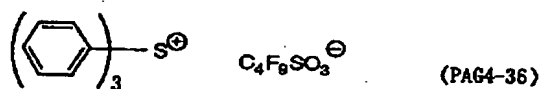
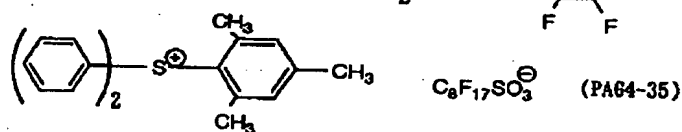
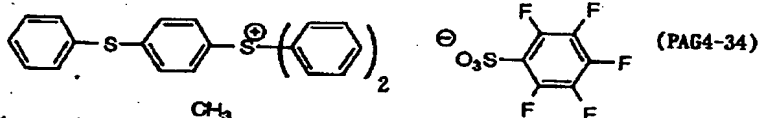
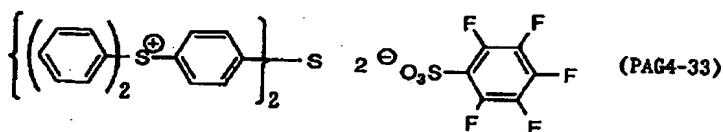
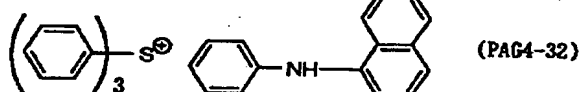
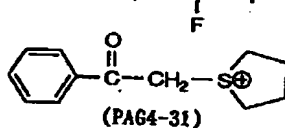
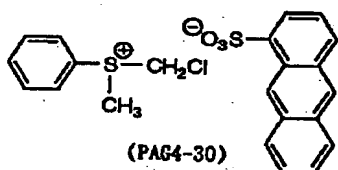
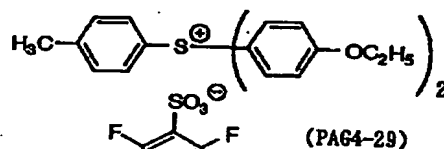
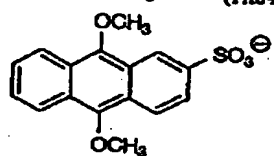
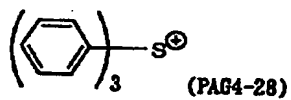
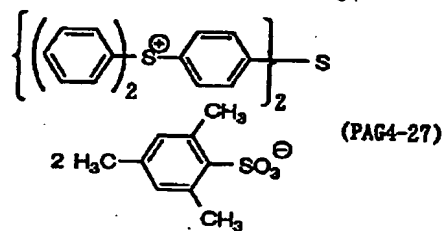
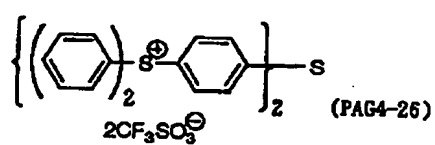




[0115]

[化42]

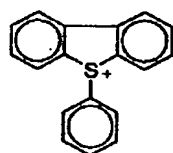




【0117】

【化44】

PAG4-37

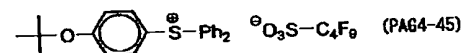
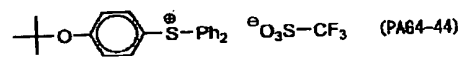
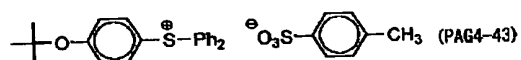
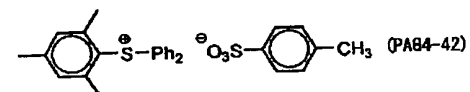
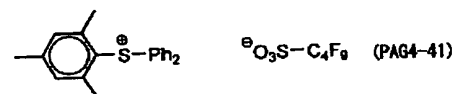
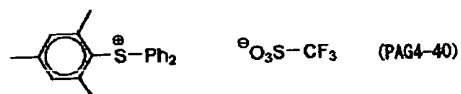
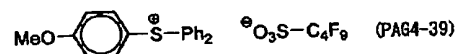
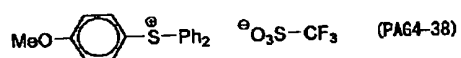
 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 

40

【0118】

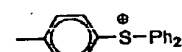
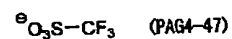
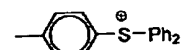
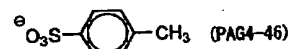
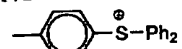
【化45】

65

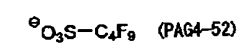
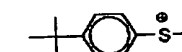
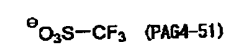
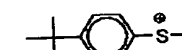
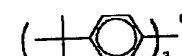
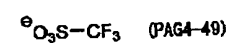
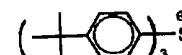


[0119]

[化46]



10

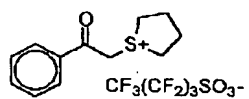


20

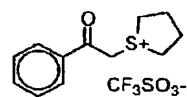
[0120]

[化47]

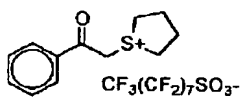
67



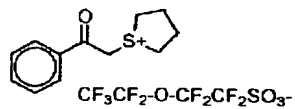
(PAG 4-53)



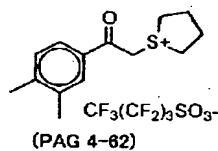
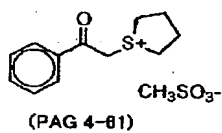
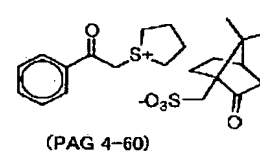
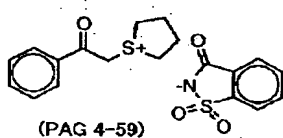
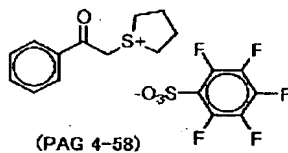
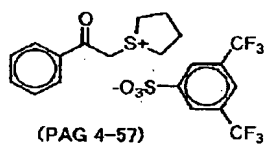
(PAG 4-54)



(PAG 4-55)



(PAG 4-56)

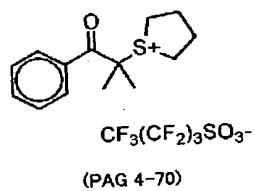
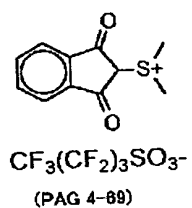
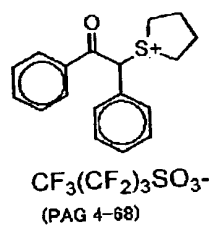
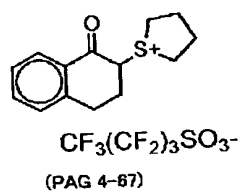
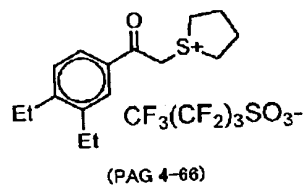
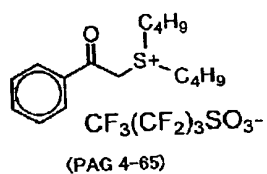
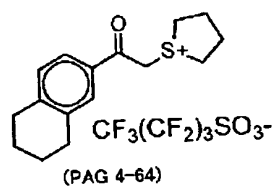
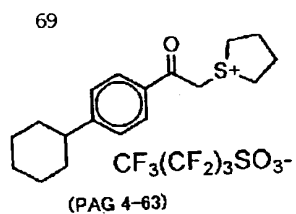


【0121】

【化48】

(36)

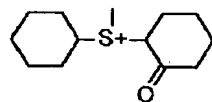
70



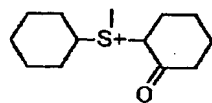
【0122】

30 【化49】

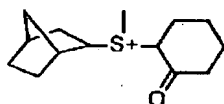
71



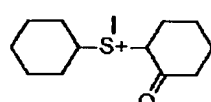
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-71)



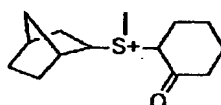
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-73)



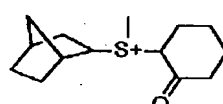
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-75)



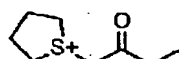
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-72)



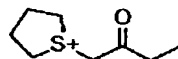
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-74)



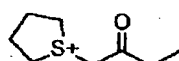
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-76)



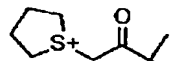
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-78)



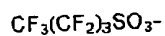
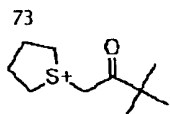
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-79)



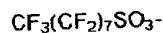
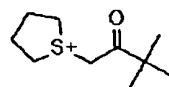
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$   
(PAG 4-80)

【0123】

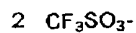
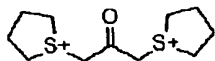
【化50】



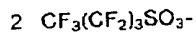
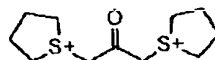
(PAG 4-81)



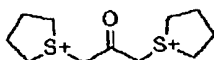
(PAG 4-82)



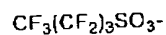
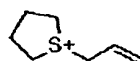
(PAG 4-83)



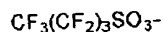
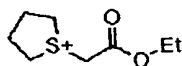
(PAG 4-84)



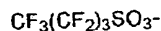
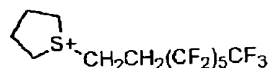
(PAG 4-85)



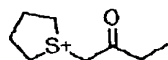
(PAG 4-86)



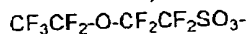
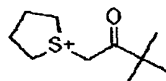
(PAG 4-87)



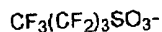
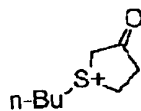
(PAG 4-88)



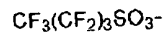
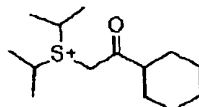
(PAG 4-89)



(PAG 4-90)



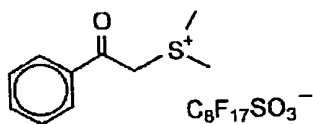
(PAG 4-91)



(PAG 4-92)

【0124】

【化51】



(PAG4-93)

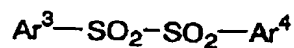
一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記onium塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0126】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

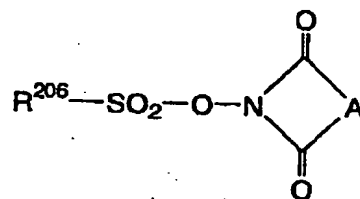
【0125】上記において、Phはフェニル基を表す。 50 【0127】



【化52】



(PAG5)



(PAG6)

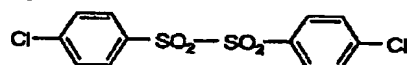
【0128】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリレン基を示す。

\*【0129】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

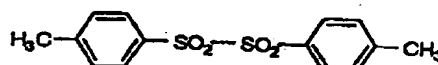
【0130】

【化53】

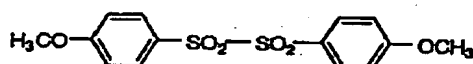
\*



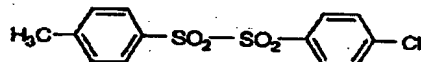
(PAG5-1)



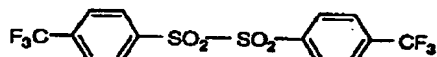
(PAG5-2)



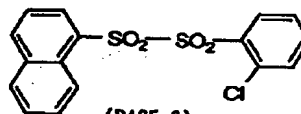
(PAG5-3)



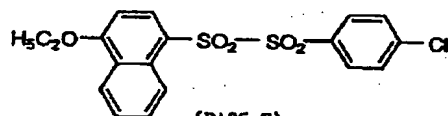
(PAG5-4)



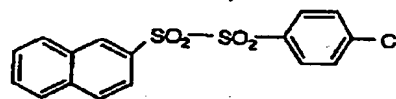
(PAG5-5)



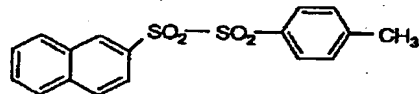
(PAG5-6)



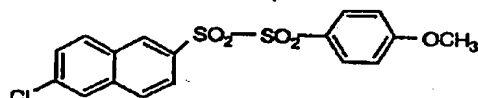
(PAG5-7)



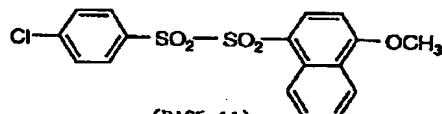
(PAG5-8)



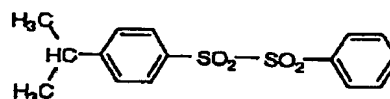
(PAG5-9)



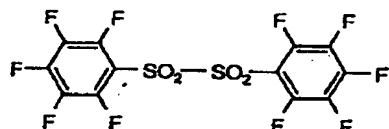
(PAG5-10)



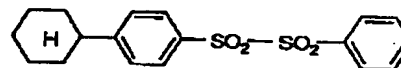
(PAG5-11)



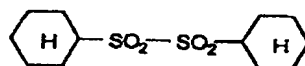
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)

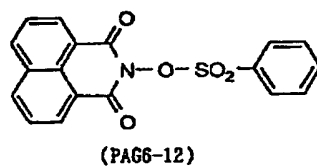
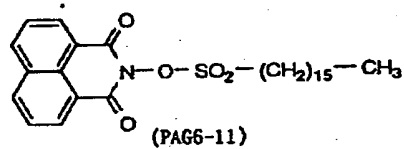
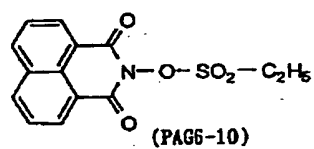
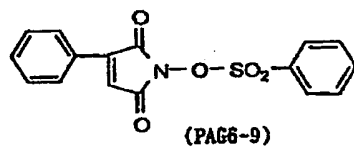
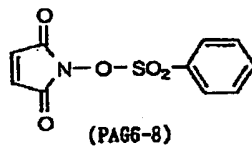
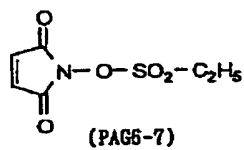
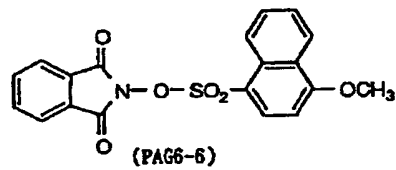
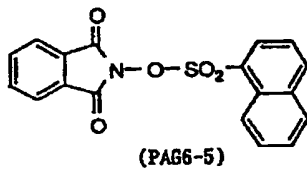
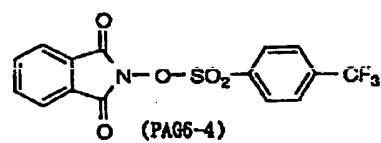
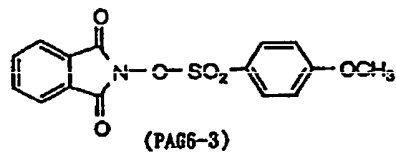
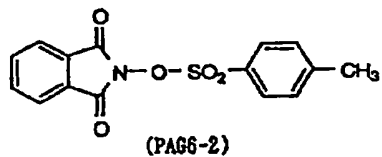
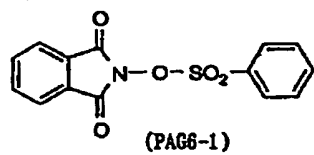


(PAG5-15)

【0131】

【化54】

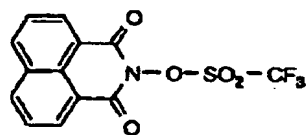
77



【0132】

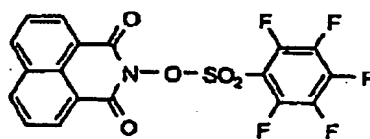
【化55】

79

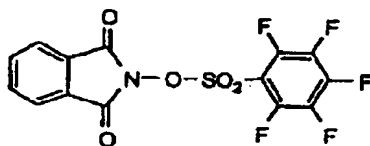


(PAGE-13)

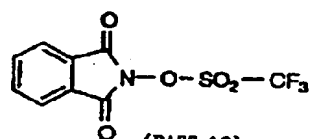
80



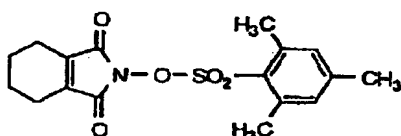
(PAGE-14)



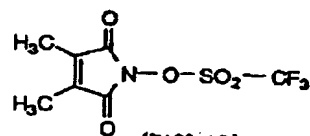
(PAGE-15)



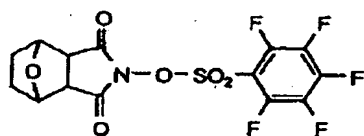
(PAGE-16)



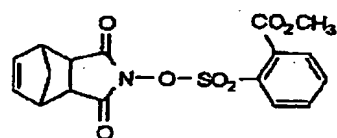
(PAGE-17)



(PAGE-18)



(PAGE-19)



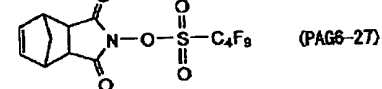
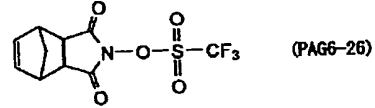
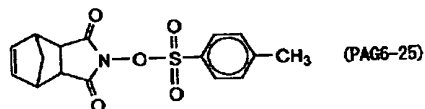
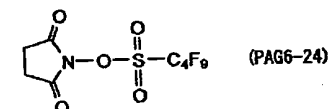
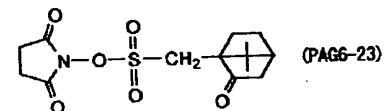
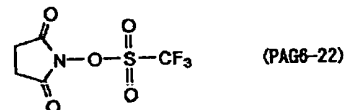
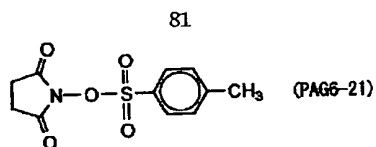
(PAGE-20)

【0133】

【化56】

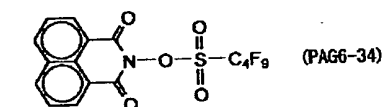
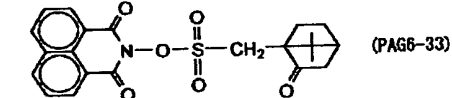
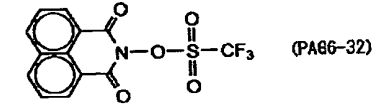
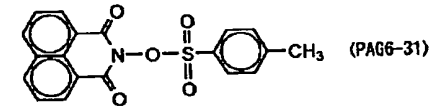
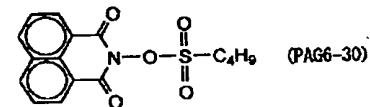
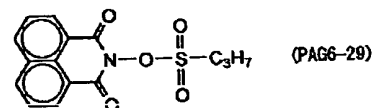
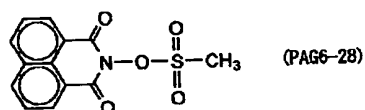
(42)

82



【0134】

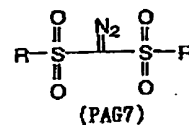
【化57】



【0135】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される  
ジアゾジスルホン誘導体。

30 【0136】

【化58】

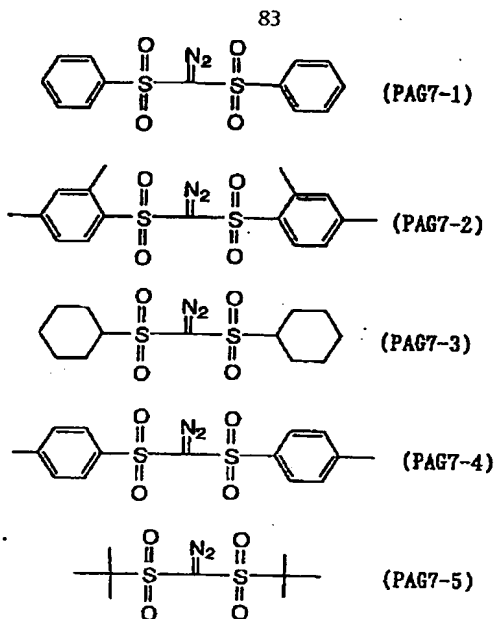


【0137】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル  
基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具  
体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら

40 に限定されるものではない。

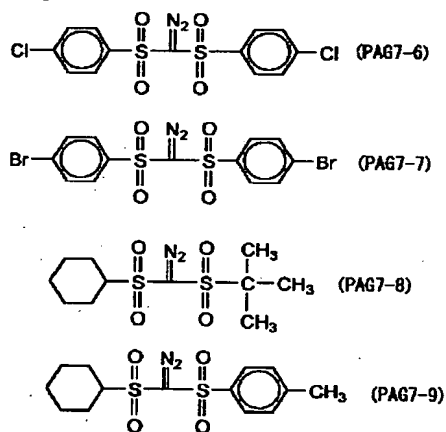
【0138】

【化59】



【0139】

【化60】



【0140】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0141】(3) その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0142】(C) 界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好まし

くはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0143】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0144】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエ

チレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

#### 【0145】(D)有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記(A)～(E)で表される構造が挙げられる。

#### 【0146】

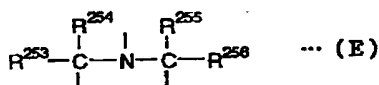
##### 【化61】



【0147】ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ 及び $\text{R}^{252}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0148】

##### 【化62】



【0149】(式中、 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ 及び $\text{R}^{256}$ は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換

のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0150】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1,

1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2-ジメチルアミノビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、2-ジエチルアミノビリジン、2-(アミノメチル)ビリジン、2-アミノ-3-メチルビリジン、2-アミノ-4-メチルビリジン、2-アミノ-5-メチルビリジン、2-アミノ-6-メチルビリジン、3-アミノエチルビリジン、4-アミノエチルビリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報【0005】に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0151】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノビリジン、ヘキサメチレントトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒン

ダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0152】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0153】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0154】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0155】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0. 2~1. 2 μmが好ましい。使用することができる基板としては、通常のBareSi基板、SOC基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0156】反射防止膜としては、チタン、二酸化チ

10

20

30

40

50

ン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0157】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0158】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0159】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0160】合成例(1) 樹脂((1)-1)の合成  
2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(本発明の酸で分解してアルカリ現像速度が向上する繰り返し単位)、ブチロラクトンメタクリレート、3,5-ジメチルヒドロキシアダマンチルメタクリレートを50/30/20の割合で仕込み、メチルイソブチルケトンに溶解させ、固形分濃度22%の溶液100mlを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて75℃に加熱したメチルイソブチルケトン10mlに滴下した。滴下終了後、10 反応液を4時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/イソプロピルアルコール=2/1の混合溶媒1Lに晶析し、析出した白色粉体をメタノール1Lで洗浄し、目的物である樹脂(1)-1を回収\*

した。C<sup>13</sup>NMRから求めたポリマー組成比は52/31/17であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11500であった。

【0161】上記合成例(1)と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂(2)~(10)を合成した。(表中の各繰り返し単位は表示された構造式の左からの順番で示される。)尚、各樹脂の枝番号(例えば、(2)-1及び(2)-2)は、それら樹脂と構造は同じであるが、その繰り返し単位の含有率が異なるものを意味する。

【0162】

【表1】

表1

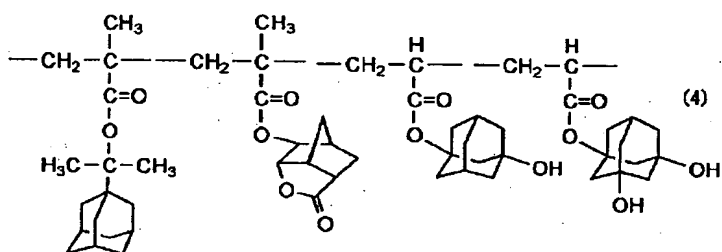
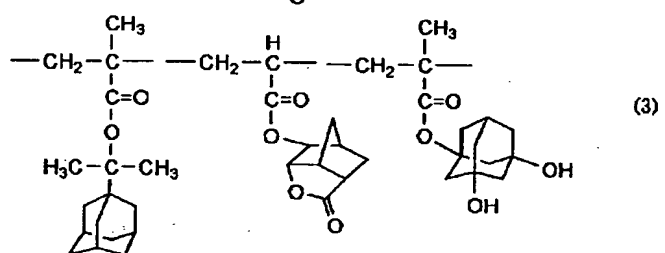
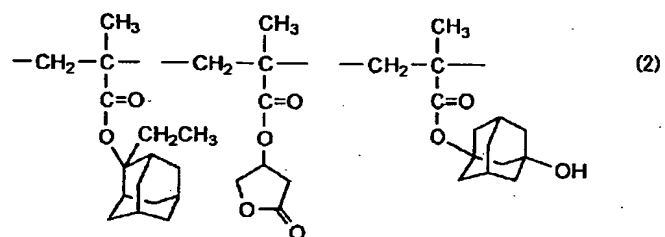
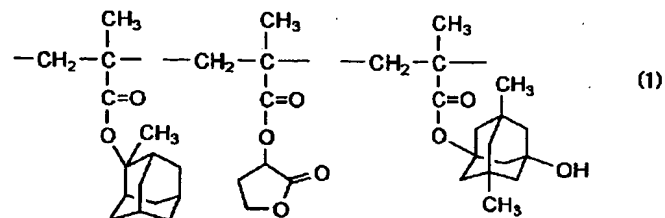
樹脂	繰り返し単位1 (モル%)	繰り返し単位2 (モル%)	繰り返し単位3 (モル%)	繰り返し単位4 (モル%)	分子量
(1)-1	52	31	17		11500
(1)-2	57	32	11		12100
(1)-3	45	34	21		11900
(2)-1	30	35	35		10800
(2)-2	37	38	25		10200
(3)-1	32	42	26		13400
(3)-2	38	41	21		13900
(3)-3	43	36	21		14200
(4)-1	34	37	12	17	13900
(4)-2	40	39	12	9	14300
(4)-3	43	36	11	10	14100
(5)-1	31	34	15	20	11300
(5)-2	36	40	9	15	10900
(6)-1	49	40	11		14100
(6)-2	53	38	9		13200
(7)-1	42	39	19		11900
(7)-2	48	40	12		10500
(8)-1	49	26	15	10	13000
(8)-2	58	17	9	16	14400
(9)-1	38	39	23		13600
(9)-2	53	30	17		12900
(10)-1	42	38	20		15300
(10)-2	55	30	15		14700

【0163】また、以下に上記樹脂(1)~(10)の構造を示す。

【0164】  
【化63】



91



【0165】

【化64】



\* \* 【化65】



例で合成した表2及び表3に示す樹脂をそれぞれ2 g、

光酸発生剤(表中に各配合量を示す)、有機塩基性化合物

(アミン) 4mg、必要により界面活性剤(10mg)を表2及び表3に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でPGMEA/PGMEの70/30混合溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1〜23と比較例1〜2のポジ型レジスト組成物を調製した。

\*

\*【0168】尚、比較例1〜2の樹脂としては、特開2001-109154号に記載の樹脂(20)を使用した。

【0169】

【表2】

表2

	樹脂 (2g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (4mg)	界面 活性剤 (10mg)
実施例1	(1)-1, 1g/(2)-1, 1g	PAG 4-36, 36mg	1	W5
実施例2	(1)-3, 0.8g/(3)-2, 1.2g	PAG 4-48, 38mg	2	W5
実施例3	(1)-1, 1g/(4)-1, 0.9g	PAG 4-52, 40mg	3	W3
実施例4	(1)-2, 0.6g/(5)-1, 1.4g	PAG 4-50, 42mg	4	W2
実施例5	(3)-2, 1g/(4)-2, 1g	PAG 4-39, 30mg/ PAG 4-78, 10mg	5	W1
実施例6	(3)-1, 1g/(5)-2, 1g	PAG 4-48, 25mg/ PAG 4-53, 40mg	6	W1
実施例7	(4)-3, 1.3g/(6)-1, 0.7g	PAG 4-45, 40mg	5	W4
実施例8	(4)-2, 1.2g/(7)-2, 0.8g	PAG 4-41, 40mg	5	W5
実施例9	(5)-1, 1.3g/(8)-1, 0.7g	PAG 4-48, 25mg/ PAG 4-54, 10mg	6	W5
実施例10	(5)-2, 1g/(9)-2, 1g	PAG 4-39, 20mg/ PAG 4-53, 43mg	6	W5
実施例11	(3)-2, 1.4g/(10)-2, 0.6g	PAG 4-48, 37mg	6	W5
実施例12	(1)-2, 1g/(1)-3, 1g	PAG 4-52, 40mg/ PAG 4-90, 10mg	6	W5
実施例13	(1)-1, 0.6g/(1)-2, 0.8g/(1)-3, 0.6g	PAG 4-35, 45mg	4	W5
実施例14	(2)-1, 1.2g/(2)-2, 0.8g	PAG 4-48, 40mg/ PAG 7-3, 5mg	1	W5
実施例15	(3)-1, 1.3g/(3)-3, 0.7g	PAG 4-6, 43mg	6	W5

【0170】

※ ※【表3】

表3

	樹脂 (2g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (4mg)	界面 活性剤 (10mg)
実施例16	(3)-1, 1.0g/(3)-2, 0.6g/(3)-3, 0.4g	PAG 4-48, 30mg/ PAG 6-27, 5mg	6	W5
実施例17	(4)-1, 1.3g/(4)-2, 0.7g	PAG 4-48, 37mg	6	W5
実施例18	(5)-1, 1.1g/(5)-2, 0.9g	PAG 4-39, 38mg/ PAG 4-81, 20mg	6	W5
実施例19	(7)-1, 1g/(7)-2, 1g	PAG 4-42, 42mg	6	W5
実施例20	(8)-1, 1.4g/(8)-2, 0.6g	PAG 4-52, 45mg	4	W5
実施例21	(9)-1, 0.7g/(9)-2, 1.3g	PAG 4-52, 20mg/ PAG 4-67, 25mg	3	W5
実施例22	(10)-1, 1g/(10)-2, 1g	PAG 4-50, 46mg	4	W5
実施例23	(4)-1, 1.5g/(4)-3, 0.5g	PAG 4-39, 40mg/ PAG 3-18, 3mg	5	W5
比較例1	特開2001-109154号 の樹脂(20)	PAG 4-36, 36mg	1	なし
比較例2	-	PAG 4-36, 30mg	1	W5

【0171】界面活性剤としては、  
 W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）  
 （フッ素系）  
 W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）  
 （フッ素及びシリコン系）  
 W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）  
 W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル  
 W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

を表す。

【0172】アミンとしては、  
 1は、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノ  
 ン（DBN）を表し、  
 2は、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-  
 ビベリジル）セバゲート  
 3は、トリオクチルアミン  
 4は、トリフェニルイミダゾール  
 5は、アンチピリン  
 6は、2,6-ジイソプロピルアニリン  
 を表す。

【0173】（評価試験）

【プロセスウインドウの評価】ベストフォーカスで130nmのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、+0.4ミクロン及び-0.4ミクロンフォーカスをずらして露光した0.13ミクロン（L/S=1/1）のパターンを測長SEM観察し、線幅が130nm±10%の範囲を満たす露光量の範囲を求めた。得られた結果から、下記式を用いてプロセスウインドウ（%）を計算した。

プロセスウインドウ（%）＝ $\left[100 \times \left(\frac{\text{オーバー露光時で} 130 \text{ nm} \pm 10 \% \text{ の線幅を満たす最大の露光量} - \text{最適露光量}}{\text{最適露光量}}\right) + \left[100 \times \left(\frac{\text{最適露光量} - \text{アンダー露光時で} 130 \text{ nm} \pm 10 \% \text{ の線幅を満たす最小の露光量}}{\text{最適露光量}}\right)\right]\right]$

【0174】〔疎密依存性〕130nmのマスクパターン（ピッチ1/1）を再現する露光量において、130nmの孤立ラインパターン（ピッチ1/10）の線幅を測長SEMによって求め、130nmからの変動率

（%）を疎密依存性の指標とした。これらの評価結果を下記表4に示す。

【0175】

【表4】

表4

実施例	プロセスウインドウ (%)	疎密依存性 (%)
実施例 1	8	25
実施例 2	10	15
実施例 3	10	15
実施例 4	8	26
実施例 5	9	17
実施例 6	12	10
実施例 7	10	16
実施例 8	10	15
実施例 9	11	12
実施例 10	11	13
実施例 11	10	15
実施例 12	8	25
実施例 13	10	15
実施例 14	11	12
実施例 15	10	14
実施例 16	11	11
実施例 17	10	12
実施例 18	12	10
実施例 19	10	16
実施例 20	10	16
実施例 21	11	12
実施例 22	10	16
実施例 23	12	10
比較例 1	5	55
比較例 2	5	90

【0176】表4の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、プロセスウインドウが広く、また疎密依存性が低い点で優れていることが判る。

【0177】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、プロセスウインドウが広く、また疎密依存性が低い点で優れている。従って、ArFエキシマレーザ露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィに好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08  
AD03 BE00 BG00 CC04 CC20  
FA03 FA12 FA17  
4J100 AL08P BA02P BA03P BA05P  
BA11P BA14P BA15P BA16P  
BA20P BA34P BA58P BC02P  
BC04P BC07P BC08P BC09P  
BC12P BC53P CA01 DA28  
JA38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**